



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

EP 04 / 50674

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 15 JUN 2004

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405329.8

EPO - DG 1

- 4. 05. 2004

(51)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 03405329.8
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 12.05.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Bismuthhaltige Pigment-Festlösungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Bismuthaltige Pigment-Festlösungen

Die Erfindung betrifft neue Farbmittel auf der Basis von Bismutoxyhalogenid und Bismutoxycarboxylaten, Bismutoxyenolaten oder Bismutoxysulfonaten und deren Verwendung als Pigmente und Beschichtungsmitteln. Bevorzugt handelt es sich dabei
 5 um Festlösungen, besonders bevorzugt um Festlösungen hauptsächlich im tetragonalen Kristallgitter von Bismutoxyhalogenid.

Bismutoxyhalogenide sind als Farbmittel bekannt, beispielsweise aus US-4,252,570 als Festlösungen gemischter Halogenide. Durch mehrstufige Kombination mit zuvor
 10 hergestelltem Bismutvanadat und gegebenenfalls nachträglich angebrachter Schutzschicht werden gemäss EP-A-1 101 801 hellgelb bis orangestichige Pigmente mit laut Offenbarung ausgezeichneten Echtheiten erhalten. Farbstärke, Farbsättigung und Hitzestabilität lassen jedoch immer noch zu wünschen übrig.

Andererseits sind aus US-2,492,710 basische Bismut-p-amino-benzoate für medizinische Injektionen sowie aus US-2,560,160 Bismutcarboxylate als
 15 Verarbeitungsstabilisatoren für Vinylchlorid und Vinylidenchloripolymere bekannt.

Es wurde überraschend gefunden, dass man Farbmittel mit verbesserten Eigenschaften bekommt, wenn man Bismutoxyjodid in Gegenwart von kohlenstoffhaltigen Anionen fällt. Diese Farbmittel weisen insbesondere eine höhere Transparenz, höhere Farbstärke und bessere Dispersibilität sowie Dispersionsstabilität auf, als bisherige vergleichbare
 20 Farbmittel. Die Echtheiten sind ausgezeichnet, insbesondere die geringe Migration sowie die Licht- und Wetterstabilität. Eine zusätzliche Beschichtung ist möglich aber nicht notwendig.

Die Erfindung betrifft daher ein Festkörper der Formel $\text{BiOl} \cdot (\text{BiOX})_l \cdot (\text{BiOL})_k$, worin

X für Cl, Br, F oder ein Gemisch $(\text{Br})_m(\text{Cl})_n(\text{F})_o \times \frac{1}{m+n+o}$,

25 L für CN, NC, NCO, NCS, O-Z, S-Z oder ein Gemisch mehrerer unterschiedlicher CN, NC, NCO, NCS, O-Z und/oder S-Z,

Z für COR_1 , COOR_1 , CONR_1R_2 , CN , CSR_1 , COSR_1 , CSOR_1 , SO_2R_1 , $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$ oder für

5 unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, R_3 , OR_3 , SR_3 , CHO , $\text{CR}_3\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3R_3 , $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$, COO^- , COOR_3 , CONR_3R_4 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, $\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$ oder $\text{SiOR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl oder $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ Heteroaryl steht;

j eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt von 0,5 bis 1,2, und

k eine Zahl von 0,005 bis 3, bevorzugt von 0,05 bis 2, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1;

10 m, n und o je eine Zahl von 0 bis 10^6 , jedoch m, n und o nicht alle gleichzeitig 0, bevorzugt m 10^6 und n und o von 0 bis 10^5 , besonders bevorzugt n von 0 bis 10^4 und o von 0 bis 10^2 ; wobei

15 R_1 für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, OR_3 , SR_3 , OBiO , SBiO , COO^- , COOH , COOR_3 , CHO , $\text{CR}_3\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_3 oder $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkenyl oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Heterocycloalkyl oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, R_3 , OR_3 , SR_3 , CHO , $\text{CR}_3\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3R_3 , $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$, COO^- , COOR_3 , CONR_3R_4 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, $\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$ oder $\text{SiOR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ Aralkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ Aralkylen oder $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ Heteroaryl steht;

R_2 unabhängig von R_1 für Wasserstoff oder R_1 , wobei R_1 und R_2 gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder $\text{-NC}_1\text{-C}_8\text{Alkyl-}$ miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird;

25 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN , OR_5 , COO^- , COOH , COOR_5 , CONR_5R_6 , COR_5 , SO_2R_5 , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_5 oder $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, oder für unsubstituiertes oder

mit Halogen, NO_2 , CN , NR_5R_6 , $\text{NR}_5\text{R}_6\text{R}_7^+$, NR_5COR_7 , $\text{NR}_5\text{CONR}_6\text{R}_7$, OR_5 , SR_5 , COO^- , COOH , COOR_5 , CHO , $\text{CR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, COR_5 , SO_2R_5 , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_5 oder $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkynyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Cycloalkenyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Heterocycloalkyl}$, oder für

5 unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_5R_6 , $\text{NR}_5\text{R}_6\text{R}_7^+$, NR_5COR_6 , $\text{NR}_5\text{CONR}_6\text{R}_7$, R_5 , OR_5 , SR_5 , CHO , $\text{CR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, COR_5 , SO_2R_5 , SO_3^- , $\text{SO}_2\text{NR}_5\text{R}_6$, COO^- , COOR_7 , CONR_5R_6 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_5)(\text{OR}_6)$, $\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$ oder $\text{SiOR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}\text{Heteroaryl}$ stehen,

10 oder NR_3R_4 einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit $\text{C}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$ substituiert sein kann; und

15 R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{Alkynyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}\text{Heteroaryl}$ stehen, wobei R_5 und R_6 und/oder R_6 und R_7 gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder - $\text{NC}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$ - miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird.

Z steht bevorzugt für CN , COR_1 , $\begin{array}{c} \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array}$ oder für unsubstituiertes oder substituiertes

$\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$, besonders bevorzugt für COR_1 .

20 R_1 steht bevorzugt für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_8\text{-C}_{24}\text{Aralkylen}$;

25 R_3 und R_4 stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN , OR_5 , COOR_5 , CONR_5R_6 oder COR_5 , oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{Aryl}$; oder NR_3R_4 bedeutet einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden Heterozyklus, welcher einfach oder mehrfach mit $\text{C}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$ substituiert sein kann.

- R_5 , R_6 und R_7 stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{20} Alkyl, C_2 - C_{20} Alkenyl, C_2 - C_{20} Alkynyl oder C_7 - C_{18} Aralkyl, wobei R_5 und R_6 und/oder R_6 und R_7 , gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder - NC_1 - C_8 Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird. R_5 , R_6 und R_7 können gegebenenfalls selbst substituiert sein.

Die Summe $j + k$ ist bevorzugt von 0,1 bis 3, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,5.

Falls L ein Gemisch ist, so handelt es sich zweckmässig um ein Gemisch von 2 bis 1000 Komponenten, gegebenenfalls auch in Form von Isomeren und/oder Homologengemische, bevorzugt um ein Gemisch von 2 bis 20 Komponenten.

- 10 Ist ein Rest mehrfach substituiert, so kann die Anzahl dieser Substituenten beispielsweise zwei, drei, vier oder von fünf bis zehn sein, wobei diese Substituenten alle gleich, teilweise gleich und teilweise unterschiedlich, oder alle unterschiedlich sein können.

- Bei $Z-R_1$ kann es sich zum Beispiel um Pivaloyl, Lauroyl, Stearoyl, Oxalyl, Malonyl, Succinyl,, Glutaryl, Pimeloyl, Sebazoyl, Acryloyl, Propioloyl, Crotonoyl, Oleyl, Maleoyl, 15 Fumaroyl, Citraconoyl, Benzoyl, Phthaloyl, Cynamoyl, Nicotinoyl, Salicyloyl, Anisoyl, Vanilloyl oder Veratroyl handeln, wobei R_1 auch Alanin, Arginyl, Glycyl, Leucyl, Lysyl, Phenylalanin, Prolyl, Sarcosyl, Seryl, Valyl oder das Radikal einer anderen Aminosäure wie γ -Aminobuttersäure, auch ein Citronat- oder Tartratradikal sein kann. Besonders bevorzugt steht R_1 für mit einer, zwei oder drei Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehens aus OR_3 , NR_3R_4 und NO_2 substituiertes C_6 - C_{24} Aryl oder C_8 - C_{24} Aralkylen, ganz 20 besonders bevorzugt mit einer oder zwei solche Gruppen ortho- oder para- substituiertes C_6 - C_{24} Aryl, wobei R_3 bevorzugt H oder CH_3 ist.

- Die erfindungsgemässen Festkörper sind bevorzugt kristallin, besonders bevorzugt mit tetragonaler Symmetrieklasse. In der Regel ist das Röntgenstreuungsdiagramm von demjenigen eines physikalischen Gemisches der Einzelkomponenten BiOI, BiOX und BiOL unterschiedlich. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich dabei um Festlösungen, insbesondere um Festlösungen hauptsächlich oder ausschliesslich im Kristallgitter von Bismuthalogenid. Darunter wird verstanden, dass die zwei intensivsten 25

Streuung im Röntgenpulverdiagramm im Bereich von 27 bis 32 2 θ (BiOBr) liegen. Falls ein Schmelzpunkt bestimmbar ist, liegt er zweckmässig oberhalb 200°C, bevorzugt oberhalb 300°C.

Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl kann geradkettig oder verzweigt sein. Alkenyl ist Alkyl, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können. Alkynyl ist Alkyl oder Alkenyl, welches ein- oder mehrfach doppelt ungesättigt ist, wobei die Dreifachbindungen gegebenenfalls isoliert oder unter sich oder mit Doppelbindungen konjugiert sein können. Cycloalkyl oder Cycloalkenyl ist monozyclisches oder polycyclisches Alkyl, beziehungsweise Alkenyl.

C₁-C₂₄Alkyl kann daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Methyl-butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, Heptyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl bedeuten.

C₃-C₂₄Cycloalkyl kann daher zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopropyl-methyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl-methyl, Trimethylcyclohexyl, Thujyl, Norbornyl, Bornyl, Norcaryl, Caryl, Menthyl, Norpinyl, Pinyll, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl, 5 α -Gonyl oder 5 ξ -Pregnyl bedeuten.

C₂-C₂₄Alkenyl ist zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, oder ein beliebiges Isomer von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl, Tetradecenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl, Eicosenyl, Heneicosenyl, Docosenyl, Tetracosenyl, Hexadienyl, Octadienyl, Nonadienyl, Decadienyl, Dodecadienyl, Tetradecadienyl, Hexadecadienyl, Octadecadienyl oder Eicosadienyl.

C₃-C₂₄Cycloalkenyl ist zum Beispiel 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Cyclopenten-1-yl,

2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-*p*-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder Camphenyl.

5 C_2 - C_{24} Alkynyl ist zum Beispiel 1-Propin-3-yl, 1-Butin-4-yl, 1-Pentin-5-yl, 2-Methyl-3 butin-2-yl, 1,4-Pentadiin-3-yl, 1,3-Pentadiin-5-yl, 1-Hexin-6-yl, cis-3-Methyl-2 penten-4-in-1-yl, trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-yl, 1,3-Hexadiin-5-yl, 1-Octin-8-yl, 1-Nonin-9-yl, 1-Decin-10-yl oder 1-Tetracosin-24-yl.

10 C_7 - C_{24} Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, 9-Fluorenyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω -Phenyl-octyl, ω -Phenyl-dodecyl oder 3-Methyl-5-(1',1',3',3'-tetramethyl-butyl)-benzyl. C_7 - C_{24} Aralkyl kann darüberhinaus beispielsweise auch 2,4,6-Tri-tert.-butyl-benzyl oder 1-(3,5-Dibenzyl-phenyl)-3-methyl-2-propyl bedeuten. Ist C_7 - C_{24} Aralkyl substituiert, so können sowohl der Alkyl- als auch am Aryl-Teil der Aralkyl-Gruppe substituiert sein, wobei letztere Alternative bevorzugt ist.

15 C_6 - C_{24} Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, 2-Fluorenyl, Phenanthryl, Anthracenyl oder Terphenyl.

C_8 - C_{24} Aralkylen ist zum Beispiel Styryl, Stilbenyl, Fulvenyl, 1,4-Divinylbenzoyl oder Dihydronaphthyl.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Chlor oder Brom.

20 C_4 - C_{12} Heteroaryl ist ein ungesättigtes oder aromatisches Radikal mit $4n+2$ konjugierten π -Elektronen, beispielsweise 2-Thienyl, 2-Furyl, 1-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl oder ein beliebiges sonstiges, aus Thiophen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Thiadiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem.

25 C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl ist ein ungesättigtes oder partiell ungesättigtes Ringsystemradikal, beispielsweise ein Epoxid, Oxetan, Aziridin; Tetrazolyl, Pyrrolidyl, Piperidyl,

Pyperazinyl, Imidazoliny, Pyrazolidinyl, Pyrazoliny, Morpholiny, Chinuclidiny; oder ein anderes C_4 - C_{12} Heteroaryl, welches ein- oder mehrfach hydriert ist.

5- bis 12-gliedrige Ringe sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, bevorzugt Cyclopentyl und insbesondere Cyclohexyl.

- 5 Die erfindungsgemässen Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ können auf überraschend einfache Weise durch Fällung von BiOI und gegebenenfalls BiOX in Gegenwart von Anionen L^- . Vorteilhaft muss man Keimbildung und Kristallwachstum nicht als separate Stufen durchführen, wie zum Beispiel in EP-A-1 101 801 offenbart. Das Produkt fällt zudem im Wesentlichen einheitlich aus, so dass eine physikalische und/oder chemische Nachbehandlung zur Erreichung der gewünschten Partikelgrösse und -morphologie möglich ist, was bei Composites nicht zutrifft.
- 10

- Die erfindungsgemässen Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ können aber auch nach anderen für Festlösungen bekannten Methoden hergestellt werden, zum Beispiel durch gemeinsame Mahlung der Einzelkomponenten unter hoher Scherkraft, gegebenenfalls bei hoher Temperatur, hohem Druck und/oder Zusatz eines apolaren und bevorzugt polaren Lösungsmittel.
- 15

- Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Bismutoxyhalogenids durch Kombination von I^- und gegebenenfalls X^- mit einer Lösung von BiO^+ -Ionen in einem Lösemittel unter Bedingungen, so dass ein im Lösemittel unlöslicher Festkörper ausfällt, dadurch gekennzeichnet, dass L^- während der Ausfällung des Festkörpers im Lösemittel vorhanden ist und der ausfallende Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ ist.
- 20

- Man kann alle einzelnen Zutaten auf einmal zugeben oder selbstverständlich auch laufend zudosieren, beispielsweise derart, dass die jeweilige Konzentrationen der Komponenten während der Ausfällung konstant bleiben.
- 25

Beim Lösemittel kann es sich um ein anorganisches oder organisches Lösemittel handeln, beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Buta-

nol, Isobutanol, tert.-Butanol, Hexanol oder Glycerin, Glykole, wie Ethylenglykol, , Propylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, Glykoläther, wie Methylglykol, Ethylglykol, Propylglykol oder Butyldiglykol, Aldehyde, wie Acetaldehyd, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Ameisensäure, Essigsäure oder Gemische der Alkohole, Glykole, Glykoläther, Aldehyde und Ketone mit Wasser, oder wässrige Lösungen von Ameisen- und Essigsäure. Üblicherweise verwendet man Wasser oder ein wässriger Lösemittel, beispielsweise wässrige Essigsäure. Die Menge Wasser im Lösemittel beträgt bevorzugt von 1 bis 2000 g, besonders bevorzugt von 5 bis 500 g, ganz besonders bevorzugt von 20 bis 200 g, bezogen auf 1 g Bismut.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt bei einem pH-Wert von 1 bis 9 durchgeführt. Es kann in Gegenwart von weiteren Komponenten durchgeführt werden, beispielsweise Puffersubstanzen, Dispergatoren, Kristallwachstumsinhibitoren, Rheologieverbesserer und Binde- oder andere Hilfsmittel, oder eines zu beschichtenden Substrates.

15

Gegebenenfalls bevorzugte zusätzliche Komponenten sind übliche oberflächenaktive Hilfsmittel, wie zum Beispiel Stearin-, Öl-, Benzoe-, Aminobenzoe-, Salicyl-, Abietinsäure und deren Gemische, zum Beispiel Kolophonium, sowie insbesondere deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze und handelsübliche modifizierte, zum Beispiel partiell hydrierte natürliche Produkte wie Staybelite® Harze. Hierbei lässt sich die Partikelgrössenverteilung und Oberflächenbeschaffenheit variieren. Die Zusätze werden allgemein in geringen Mengen eingesetzt, zum Beispiel 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das erfindungsgemässe Pigment oder die erfindungsgemässe Beschichtung. Je nach seiner Zielvorgabe wird der Fachmann selbstverständlich weitere ihm vertraute zusätzliche Komponenten gemäss ihrer ihm bekannter Wirkung ausprobieren oder auswählen.

25

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Ausfällung in Gegenwart von Pigmenten durchgeführt, beispielsweise organische, anorganische oder Effekt-Pigmente. Anstelle von Effektpigmenten kann man auch deren Vorstufen verwenden, beispielsweise Glimmer oder Titanoxid-Plättchen.

30

- Organische oder anorganische Pigmente, welche mit dem erfindungsgemässen Verfahren beschichtet werden können, sind beispielsweise aus der 1-Amino-anthrachinon-, Anthanthron-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron- oder Thioindigo-Reihe, gegebenenfalls auch als Metall-komplexe oder -lacke. Bei den Azos kann es sich beispielsweise um Mono- oder Disazopigmente aller bekannten Unterklassen handeln, erhältlich zum Beispiel durch Kupplung, Kondensation oder Verlackung.
- 10 Solche Pigmente sind zum Beispiel Colour Index Pigment Gelb 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 164, 168, 173, 174, 184, 188, 191, 191:1, 191:2, 193, 199, Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, Pigment Rot 2, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 177, 178, 179, 181, 184, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 254, 255, 262, 264, 270, 272, Pigment Braun 23, 24, 33, 42, 43, 44, Pigment Violett 19, 23, 29, 31, 37, 42, Pigment Blau 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, Pigment Grün 7, 17, 36, 37, 50, Pigment Weiss 6, Pigment Schwarz 7, 12, 27, 30, 31, 32, Küpen Rot 74, 3,6-Di(3'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion.
- 20

- Effektpigmente verschiedenster Art sind wohlbekannt, beispielsweise metallisch reflektierende, irisierende, goniochromatische oder holographische Effektpigmente. Es handelt sich dabei zum Beispiel um plättchenförmige Pigmente, Metallflocken, natürliche oder synthetische Glimmer, welche zusätzlich mit Dielektrika hoher Refraktion (zum Beispiel Metalloxide) beschichtet sein können, weitere Sandwiches mehrerer Schichte unterschiedlicher Refraktion (nicht nur Schichtsilikate), ferner cholesterische flüssigkristalline Mesophasen (dichroitische flüssigkristalline Polymere), Raleigh oder Mie Partikeln, deren Effekte auf metallischem Glanz, Streuung und/oder Interferenzeffekte basieren, gegebenenfalls zusätzlich mit selektiver oder unselektiver Lichtabsorption kombiniert.
- 25
- 30

Meist zeichnen sich Effektpigmente und deren Vorstufen durch zwei im wesentlichen flachen und parallelen Flächen aus, wobei das Verhältnis von Länge zu Höhe mindestens 5 : 1, das Verhältnis von Breite zu Höhe mindestens 3 : 1, und das Verhältnis von Länge zu Breite höchstens 5 : 1 betragen, bevorzugt das Verhältnis von Länge zu Höhe mindestens 10 : 1, das Verhältnis von Breite zu Höhe mindestens 5 : 1, und das Verhältnis von Länge zu Breite höchstens 3 : 1, besonders bevorzugt das Verhältnis von Länge zu Höhe mindestens 20 : 1, das Verhältnis von Breite zu Höhe mindestens 10 : 1, und das Verhältnis von Länge zu Breite höchstens 2 : 1. Bei der Trocknung einer mit Effektpigmenten lackierten Oberfläche richten sich die Effektpigmentteilchen innerhalb der Lackierung weitgehend parallel zur Oberfläche, so dass die von einer fixen weissen Lichtquelle beleuchtete, farbige Lackoberfläche je nach Ansichtswinkel und Beschaffenheit des Effektpigments verschiedene Farben und/oder Helligkeit aufweisen kann.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere Plättchen einer Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5 µm, wobei das Verhältnis von Länge zu Höhe mindestens 5 : 1, das Verhältnis von Breite zu Höhe mindestens 3 : 1, und das Verhältnis von Länge zu Breite höchstens 5 : 1 betragen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Festkörper der Formel $\text{BiOI} \cdot (\text{BiOX})_i \cdot (\text{BiOL})_k$ beschichtet sind. Die Menge Festkörper der Formel $\text{BiOI} \cdot (\text{BiOX})_i \cdot (\text{BiOL})_k$ beträgt zweckmässig von 1 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die beschichteten Plättchen.

Bevorzugte Effektpigmente sind Metallflocken zum Beispiel aus Aluminium, Chrom, Nickel, Gold, Silber, Titan, Tantal, Zirkon, Hastelloy®, Stahl oder Bronze, Perlmutterpigmente, zum Beispiel unbeschichtete oder beschichtete Glimmer wie Chromaflair®, Colorstream®, Variochrom® und Xirallic® Typen, Interferenzpigmente, wie Flonac®, Florapearl®, Iriodin® oder Mearlin® Typen, sowie plättchenförmige Pigmente, wie Graphit, Molybdändisulfid, Bleihydroxycarbonat, Eisenoxid oder organische Pigmente, zum Beispiel der Chinacridon-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen- oder Phthalocyanin-klasse, wie 2,9-Dichlorchinacridon, Carbazolviolett oder gegebenenfalls halogeniertes Kupferphthalocyanin. Besonders bevorzugt sind Metallflocken sowie plättchenförmige Partikel, deren Oberfläche (zum Beispiel die oberste Beschichtung) aus einem anorganischen Oxid besteht. Überraschenderweise ist die Haftung auf

unterschiedlichsten Substraten ausgezeichnet, wobei hervorragende Lichteigenschaften erhalten werden.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Beschichtung von Partikeln mit Bismutoxyhalogenid durch Kombination von I^- und gegebenenfalls X^- mit einer
5 Lösung von BiO^+ -Ionen in einem Lösemittel unter Bedingungen, so dass ein im Lösemittel unlöslicher Festkörper ausfällt, dadurch gekennzeichnet, dass L^- während der Ausfällung des Festkörpers im Lösemittel vorhanden ist und die Partikeln mit einem Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ beschichtet werden.

10 In der einfachsten Ausführungsform werden die zu beschichtenden Partikel einfach im Ausfällungsmedium zum Beispiel durch Rühren oder Ultraschall suspendiert. Grossflächige Substrate können in Kontakt mit dem bewegten Ausfällungsmedium gehalten werden. Dies kann bevor oder sogar während der Ausfällung der erfindungsgemässen Festkörper geschehen, bevorzugt vor oder in der ersten Phase der Ausfällung, beispielsweise im ersten Drittel oder bis zur quantitativen Hälfte der Ausfällung. Es ist aber auch
15 möglich, die erfindungsgemässe Beschichtung im Anschluss an der Herstellung der zu beschichtenden Partikeln (zum Beispiel im Sol/Gel-Verfahren durchzuführen, wobei auf eine Zwischenisolierung verzichtet und falls erwünscht im gleichen Gefäss weitergeführt werden kann. Dies ermöglicht auch die Beschichtung von Nanopartikeln.

Werden die zu beschichtende Partikeln *in situ* erzeugt, so werden beispielsweise
20 entsprechend geeignete lösliche Vorstufen von SiO_2 , TiO_2 oder ZrO_2 , wie Na-Silikat-Lösung, $Na_2Si_3O_7$, $Si(OAlkyl)_4$, $TiBr_4$, $ZrO(NO_3)_2$ usw. vorgelegt oder gegebenenfalls nach Start der Ausfällung zugefügt, wobei durch Hydrolyse die entsprechenden Oxide gebildet werden. Geeignetenfalls wird eine alkalische Natriumsilikat-Lösung in der zum Beispiel Acetat-gepufferten Lösung der Halogenide (NaI, KBr) und Anionen
25 (Carboxylat, OCN^-) vorgelegt, die $TiBr_4$ - beziehungsweise $ZrO(NO_3)_2$ -Lösung entsprechend in der essigsäuren Lösung von $Bi(NO_3)_3$. Bei Mischung der entsprechenden Lösungen tritt infolge von Hydrolyse die Bildung der feinteiligen Oxide ein, welche zusammen mit dem ausfallenden erfindungsgemässen Festkörper ein Farbpigment ergeben. Die metalloxidischen Zusätze werden bevorzugt in geringen

Mengen eingesetzt, zum Beispiel 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpigment.

Die derart erhaltenen Pigmente zeichnen sich insbesondere durch Feinheit (Farbstärke) und Beständigkeit (Licht- und Wetterechtheit) aus. Sie können einzeln oder in Gemisch
5 mit beliebigen anderen Pigmenten oder Effektpigmenten (zum Beispiel den zuvor offenbarten) verwendet werden, beispielsweise in Form von physikalischen Gemischen („blends“). Für physikalische Gemische ist es unerheblich, ob die Pigmente feucht, trocken oder vorsuspendiert miteinander vermengt werden, zum Beispiel durch
10 Mischung, Trocken- oder Nassmahlung, Granulierung, Extrudierung, Formulierung, Dispersion, Aufwirbelung oder Turmtrocknung.

Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich) und Druckfarben, oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel
15 "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst + K. Hunger, VCH Weinheim / New York, laufend neue Ausgaben in Deutsch und Englisch).

Es hat sich aber herausgestellt, dass die erfindungsgemässe Pigmente oftmals für Anwendungen in Erwägung gezogen werden können, worin bisher erhältliche Pigmente oder Effektpigmente nicht ganz befriedigten. Dem Fachmann seien hier
20 ausdrücklich entsprechende Versuche empfohlen.

Die erfindungsgemässen Pigmente und Beschichtungen weisen gelbe, orange oder rötliche Farben auf und können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden. Sie eignen sich auch besonders gut zur
25 Kombination mit üblichen Weiss-, Schwarz- oder Buntpigmenten, insbesondere mit organischen Pigmenten wie zum Beispiel Diketopyrrolopyrrole, Chinacridone, Dioxazine, Perylene oder Phthalocyanine, sowie mit Effektpigmenten ähnlicher oder unterschiedlicher Farbe. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich in Analogie beispielsweise zu EP 0 388 932 oder EP 0 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

In Gemischen beträgt das Verhältnis von erfindungsgemässes Pigment zu andere Pigmente zweckmässig von 1 : 1000 bis 1000 : 1, bevorzugt von 1 : 100 bis 100 : 1, besonders bevorzugt von 1 : 10 bis 10 : 1.

5 Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka 10^3 bis 10^8 g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte 10 Alkydharze, Viscose, um Celluloseäther oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, 15 Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Kopolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.

Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die 20 Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und 25 Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis,

Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

- Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

- Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden. Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Pigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.

- Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solche über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viscosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.

- Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Pigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Pigmenten andere farbgebende Bestandteile wie
- 5 Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Pigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer gesamten Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material. Eine besonders hohe Goniochromatizität besitzt die bevorzugte Kombination eines erfindungsgemässen
- 10 Pigments mit einem Effektpigment anderer, insbesondere komplementärer Farbe, wobei Ausfärbungen des Effektpigments und Ausfärbungen des Buntpigments bei einem Messwinkel von 10° einen Farbtonunterschied (ΔH^*) von 20 bis 340, insbesondere von 150 bis 210 aufweisen. Effektpigment und Buntpigment können in mehrschichtigen Effektlackierungen mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen.
- 15 Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen,
- 20 Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer
- 25 Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.
- Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Pigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen
- 30 Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen

Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

5 Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung und ausgezeichneten Echtheiten.

10 Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobillack.

15 Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich auch für kosmetische Zwecke, beispielsweise zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

20 Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Eyeliners, Make up-Grundlagen, Nagellacke oder Haarshampoos, zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

25 Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "%" immer um Gewichts-%):

- Beispiel 1:** 20,0 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden unter Rühren in 70 ml 50%-iger Essigsäure gelöst (Lösung I). Andererseits werden 10,0 g Na-Acetat, 6,0 g NaI und 3,5 g Na-Benzoesat in 350 ml Wasser gelöst (Lösung II). Anschliessend giesst man unter kräftigem Rühren innerhalb von 1 Min Lösung I in die Lösung II, wobei sich augenblicklich ein intensiv gelbgefärbter Niederschlag bildet. Zur Rekristallisation wird 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt, wobei die Farbe der Mischung schliesslich orange wird. Der Rührer wird abgestellt, und es wird dreimal jeweils abdekantiert, Wasser zugegeben und neu aufgerührt. Schliesslich wird filtriert und der Filterkuchen dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen. Die Ausbeute nach Trocknung bei $80^\circ\text{C}/10^3 \text{ Pa}$ ist praktisch quantitativ, bezogen auf $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Der Vergleich des Röntgenbeugungsdiagramms mit denjenigen der Einzelkomponenten weist auf eine Festlösung hin.
- Beispiel 2:** Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch nur 2,0 g Na-Benzoesat und zusätzlich 0,43 g NaF. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 1 vergleichbar.
- Beispiel 3:** Man verfährt wie in Beispiel 2, verwendet jedoch nur 0,21 g NaF und zusätzlich 0,63 g KBr. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 2 vergleichbar.
- Beispiel 4:** Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch nur 4,5 g NaI und 5,0 g Na-Salicylat anstatt von 3,5 g Na-Benzoesat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 1 vergleichbar.
- Beispiel 5:** Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 6,0 g Na-Stearat anstelle von 3,5 g Na-Benzoesat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 1 vergleichbar.
- Beispiel 6:** Man verfährt wie in Beispiel 5, verwendet jedoch nur 4,0 g Na-Stearat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 5 vergleichbar.
- Beispiel 7:** Man verfährt wie in Beispiel 5, verwendet jedoch nur 0,5 g Na-Stearat und zusätzlich 2,25 g KBr. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 5 vergleichbar.

Beispiel 8: Man verfährt wie in Beispiel 7, verwendet jedoch 0,75 g Na-Stearat und 2,0 g KBr. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 7 vergleichbar.

5 Beispiel 9: Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch nur 5,25 g NaI, 0,41 g Na-Stearat anstelle von 3,5 g Na-Benzotat und zusätzlich 2,65 g KBr. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 1 vergleichbar.

Beispiel 10: Man verfährt wie in Beispiel 9, verwendet jedoch 5,35 g NaI und 0,16 g Na-Stearat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 9 vergleichbar.

10 Beispiel 11: Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch nur 5,5 g NaI und 1,5 g Na-Cyanat anstelle von 3,5 g Na-Benzotat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 1 vergleichbar.

Beispiel 12: Man verfährt wie in Beispiel 11, verwendet jedoch 2,0 g Na-Thiocyanat anstelle von 1,5 g Na-Cyanat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 11 vergleichbar.

15 Beispiel 13: Man verfährt wie in Beispiel 7, verwendet jedoch anstelle von 0,5 g Na-Stearat die gleiche Menge Na-Salicylat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 7 vergleichbar.

Beispiel 14: Man verfährt wie in Beispiel 13, verwendet jedoch anstelle von 0,5 g Na-Salicylat die gleiche Menge Na-p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 13 vergleichbar.

20 Beispiel 15: Man verfährt wie in Beispiel 14, verwendet jedoch kein KBr sondern 3,0 g anstelle von 0,5 g Na-p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 14 vergleichbar.

Beispiel 16: Man verfährt wie in Beispiel 15, verwendet jedoch 6,25 g NaI und 2,75 g Na-p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 15 vergleichbar.

25 Beispiel 17: Man verfährt wie in Beispiel 16, verwendet jedoch 6,5 g NaI und 2,5 g Na-

p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 16 vergleichbar.

Beispiel 18: Man verfährt wie in Beispiel 16, verwendet jedoch nur 2,5 g Na-p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 16 vergleichbar.

5 Beispiel 19: Man verfährt wie in Beispiel 16, verwendet jedoch 5,0 g NaI und 4,0 g Na-p-aminobenzoat. Die Resultate sind mit denjenigen von Beispiel 16 vergleichbar.

10 Beispiel 20: Man verfährt wie in Beispiel 19, dispergiert jedoch 5,0 g Aluminium-Flakes (Metallux 2154™, Eckart) in Lösung II vor dem Vereinigen mit Lösung I. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Essigsäure auf 3,4 bis 3,6 eingestellt. Man erhält bräunlich erscheinende Flakes, welche in Kunststoffe oder Lacke eingearbeitet goldrote Färbungen mit sehr gute Lichtechtheit aufweisen.

Beispiel 21: Man verfährt wie in Beispiel 20, verwendet jedoch ein Schichtsilikat anstelle von Aluminium-Flakes.

Beispiel 22: Man verfährt wie in Beispiel 21, verwendet jedoch ein SiO₂-Plättchen anstelle des Schichtsilikates.

15 Beispiel 23: Man verfährt wie in Beispiel 21, verwendet jedoch Iriodin® Sterlingsilver® 9013 WR™ anstelle des Schichtsilikates. Man erhält ein Produkt, welches in einem Lack Rotgold erscheint.

20 Beispiele 24-46: Man verfährt wie in den Beispielen 1-23, redispergiert jedoch den feuchten Filterkuchen wieder in Wasser. Zur gerührten Suspension werden bei konstantem pH-Wert (< 7) Essigsäure und Natriumsilikat-Lösung synchron zugegeben, wobei SiO₂ auf das Produkt ausfällt. Dadurch wird eine Stabilisierung des Produktes gegen Umwelt- und Temperatureinflüsse sowie Wechselwirkungen mit umgebenden Materialien (Polyamid, Pulver-Lacke) erreicht.

Patentansprüche:

1. Festkörper der Formel $\text{BiOI} \cdot (\text{BiOX})_i \cdot (\text{BiOL})_k$, worin

X für Cl, Br, F oder ein Gemisch $(\text{Br})_m(\text{Cl})_n(\text{F})_o \times \frac{1}{m+n+o}$,

5 L für CN, NC, NCO, NCS, O-Z, S-Z oder ein Gemisch mehrerer unterschiedlicher CN, NC, NCO, NCS, O-Z und/oder S-Z,

Z für COR_1 , COOR_1 , CONR_1R_2 , CN , CSR_1 , COSR_1 , CSOR_1 , SO_2R_1 , $\begin{matrix} \text{R}_3 & \text{R}_4 \\ \diagdown & / \\ & \text{C} \\ / & \diagdown \\ \text{R}_1 & \end{matrix}$ oder für

10 unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, R_3 , OR_3 , SR_3 , CHO , $\text{CR}_5\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3R_3 , $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$, COO^- , COOR_3 , CONR_3R_4 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, $\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$ oder $\text{SiOR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl oder $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ Heteroaryl steht;

j eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt von 0,5 bis 1,2, und

k eine Zahl von 0,005 bis 3, bevorzugt von 0,05 bis 2, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1;

15 m, n und o je eine Zahl von 0 bis 10^6 , jedoch m, n und o nicht alle gleichzeitig 0, bevorzugt m 10^6 und n und o von 0 bis 10^5 , besonders bevorzugt n von 0 bis 10^4 und o von 0 bis 10^2 ; wobei

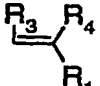
20 R₁ für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, OR_3 , SR_3 , OBiO , SBiO , COO^- , COOH , COOR_3 , CHO , $\text{CR}_5\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_3 oder $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkenyl oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Heterocycloalkyl oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , NR_3R_4 , $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5^+$, NR_5COR_3 , $\text{NR}_5\text{CONR}_3\text{R}_4$, R_3 , OR_3 , SR_3 , CHO , $\text{CR}_5\text{OR}_3\text{OR}_4$, COR_3 , SO_2R_3 , SO_3^- , SO_3R_3 , $\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$, COO^- , COOR_3 , CONR_3R_4 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, $\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$ oder $\text{SiOR}_5\text{OR}_6\text{OR}_7$, einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ Aralkyl,

25 $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ Aralkylen oder $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ Heteroaryl steht;

R_2 unabhängig von R_1 für Wasserstoff oder R_1 , wobei R_1 und R_2 gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -NC₁-C₈Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird;

- 5 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN, OR₅, COO⁻, COOH, COOR₅, CONR₅R₆, COR₅, SO₂R₅, SO₃⁻, SO₃H, SO₃R₅ oder OSiR₅R₆R₇, oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO₂, CN, NR₅R₆, NR₅R₆R₇⁺, NR₅COR₇, NR₅CONR₆R₇, OR₅, SR₅, COO⁻, COOH, COOR₅, CHO, CR₅OR₆OR₇, COR₅, SO₂R₅, SO₃⁻, SO₃H, SO₃R₅ oder OSiR₅R₆R₇, einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₂₄Alkyl, C₂-C₂₄Alkenyl, C₂-C₂₄Alkynyl,
- 10 C₃-C₂₄Cycloalkyl, C₃-C₂₄Cycloalkenyl oder C₃-C₁₂Heterocycloalkyl, oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO₂, CN, NR₅R₆, NR₅R₆R₇⁺, NR₅COR₆, NR₅CONR₆R₇, R₅, OR₅, SR₅, CHO, CR₅OR₆OR₇, COR₅, SO₂R₅, SO₃⁻, SO₂NR₅R₆, COO⁻, COOR₇, CONR₅R₆, PO₃⁻, PO(OR₅)(OR₆), SiR₅R₆R₇, OSiR₅R₆R₇ oder SiOR₅OR₆OR₇, einfach oder mehrfach substituiertes C₇-C₁₈Aralkyl, C₆-C₁₄Aryl oder C₅-C₁₃Heteroaryl stehen,
- 15 oder NR₃R₄ einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit C₁-C₈Alkyl substituiert sein kann; und

- R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀Alkyl, C₂-C₂₀Alkenyl, C₂-C₂₀Alkynyl, C₇-C₁₈Aralkyl C₆-C₁₄Aryl oder C₅-C₁₃Heteroaryl stehen, wobei R_5 und R_6
- 20 und/oder R_6 und R_7 gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -NC₁-C₈Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird.

2. Festkörper gemäss Anspruch 1, worin Z für CN, COR₁,  oder für

- unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₂₄Aryl, besonders bevorzugt für COR₁; R_1 für
- 25 unsubstituiertes oder substituiertes C₃-C₂₄Alkyl, C₃-C₂₄Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl oder C₈-C₂₄Aralkylen; R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN, OR₅, COOR₅, CONR₅R₆ oder COR₅, oder für unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₂₄Alkyl,

- C_7-C_{18} Aralkyl oder C_6-C_{14} Aryl; oder NR_3R_4 für ein fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltendes Heterozyklus, welcher einfach oder mehrfach mit C_1-C_8 Alkyl substituiert sein kann; R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{20} Alkyl, C_2-C_{20} Alkenyl, C_2-C_{20} Alkynyl oder C_7-C_{18} Aralkyl stehen, wobei R_5 und R_6 und/oder R_6 und R_7 gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder $-NC_1-C_8$ Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird. R_5 , R_6 und R_7 können gegebenenfalls selbst substituiert sein.
3. Festkörper gemäss Anspruch 2, worin R_1 für mit einer, zwei oder drei Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehens aus OR_3 , NR_3R_4 und NO_2 substituiertes C_6-C_{24} Aryl oder C_8-C_{24} Aralkylen steht.
4. Festkörper gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, welcher hauptsächlich oder ausschliesslich im Kristallgitter von Bismuthalogenid ist.
5. Festkörper gemäss Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin die Summe $j+k$ von 0,1 bis 3, bevorzugt von 0,2 bis 1,5 ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Bismutoxyhalogenids durch Kombination von I^- und gegebenenfalls X^- mit einer Lösung von BiO^+ -Ionen in einem Lösemittel unter Bedingungen, so dass ein im Lösemittel unlöslicher Festkörper ausfällt, dadurch gekennzeichnet, dass L^- während der Ausfällung des Festkörpers im Lösemittel vorhanden ist und der ausfallende Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ ist.
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, worin die Ausfällung bei einem pH-Wert von 1 bis 9 durchgeführt wird.
8. Plättchen einer Länge von 2 μm bis 5 mm, Breite von 2 μm bis 2 mm und Dicke von 50 nm bis 1,5 μm , wobei das Verhältnis von Länge zu Höhe mindestens 5 : 1, das Verhältnis von Breite zu Höhe mindestens 3 : 1, und das Verhältnis von Länge zu Breite höchstens 5 : 1 betragen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Festkörper der Formel $BiOI \cdot (BiOX)_j \cdot (BiOL)_k$ beschichtet sind.

9. Plättchen gemäss Anspruch 8, beschichtet mit von 1 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 500 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die beschichteten Plättchen, Festkörper der Formel $\text{BiOI} \cdot (\text{BiOX})_j \cdot (\text{BiOL})_k$.
- 5 10. Verfahren zur Beschichtung von Partikeln mit Bismutoxyhalogenid durch Kombination von I^- und gegebenenfalls X^- mit einer Lösung von BiO^+ -Ionen in einem Lösemittel unter Bedingungen, so dass ein im Lösemittel unlöslicher Festkörper ausfällt, dadurch gekennzeichnet, dass L^- während der Ausfällung des Festkörpers im Lösemittel vorhanden ist und die Partikeln mit einem Festkörper der Formel $\text{BiOI} \cdot (\text{BiOX})_j \cdot (\text{BiOL})_k$ beschichtet werden.
- 10 11. Verfahren gemäss Anspruch 10, worin die Partikel in Form einer Suspension sind.
12. Verfahren gemäss Anspruch 11, worin die Beschichtung im Anschluss an der Herstellung der Partikeln ohne Zwischenisolierung durchgeführt wird.
13. Stoffzusammensetzung, enthaltend ein Festkörper gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 oder Plättchen gemäss Anspruch 8 oder 9 sowie mindestens ein weiteres Weiss-,
15 Schwarz-, Bunt- oder Effektpigment.
14. Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines Festkörpers gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 oder Plättchen gemäss Anspruch 8 oder 9.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Farbmittel auf der Basis von Bismutoxyhalogenid und Bismutoxycarboxylaten, Bismutoxyenolaten oder Bismutoxysulfonaten und deren Verwendung als Pigmente und Beschichtungsmitteln. Bevorzugt handelt es sich dabei
5 um Festlösungen, besonders bevorzugt um Festlösungen hauptsächlich im tetragonalen Kristallgitter von Bismutoxyhalogenid.

PCT/EP2004/050674



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**